Internationales Buro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

C07D 231/38, A01N 43/56

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

WO 98/06702

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

19. Februar 1998 (19.02.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/04083

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juli 1997 (28.07.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 31 865.3

8. August 1996 (08.08.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LINKER, Karl-Heinz [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Ring 56, D-51377 Leverkusen (DE). KLUTH, Joachim [DE/DE]; Virneburgstrasse 69, D-40764 Langenfeld (DE). SCHALLNER, Otto [DE/DE]; Noldeweg 22, D-40789 Monheim (DE). DOLLINGER, Markus [DE/DE]; Burscheider Strasse 154 b, D-51381 Leverkusen (DE).

AKTIENGE-BAYER (74) Gemeinsamer Vertreter: SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TI, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: SUBSTITUTED 1-(3-PYRAZOLYL)-PYRAZOLES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE 1-(3-PYRAZOLYL)-PYRAZOLE MIT HERBIZIDER WIRKUNG UND SWISCHENPRODUKTE ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention relates to new substituted 1-(3-pyrazolyl)-pyrazoles having general formula (I) in which R1, R2, R3, R4, R5 and R6 have the meanings indicated in the description, processes for the production thereof and their use as herbicides.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der allgemeinen Formel (I), in welcher R1, R2, R3, R4, R5 und R⁶ die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV.	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Victnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/06702 PCT/EP97/04083

SUBSTITUIERTE 1-(3-PYRAZOLYL)-PYRAZOLE MIT HERBIZIDER WIRKUNG UND SWISCHENPRODUKTE ZU IHRER HERSTELLUNG

Die Erfindung betrifft neue substituierte 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide.

Substituierte Pyrazolylpyrazole, wie z.B. die Verbindung 4-Cyano-5-methyl-1-(4-chlor-5-difluormethoxy-1-methyl-pyrazol-3-yl)-pyrazol alias 4'-Chlor-5'-difluormethoxy-1',5-dimethyl-(1,3'-bi-1H-pyrazol)-4-carbonitril, sind bereits als potentielle Herbizide bekannt geworden (vgl. EP 542388, WO 94/08999). Diese Verbindungen haben jedoch keine besondere Bedeutung erlangt.

Es wurden nun die neuen substituierten 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der allgemeinen Formel (I) gefunden

in welcher

- 15 R¹ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, N(R¹¹R¹²) oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Aralkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in Alkylteil steht,
 - R³ für Hydroxy, Cyano, Nitro oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkyl,

15

Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder

- R³ für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.
- 5 R⁴ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 - für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Amino oder Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für die Gruppierung -(CH₂)_m-O-R⁷, die Gruppierung -(CH₂)_m-S(O)_n-R⁸, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-R⁹, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-N(R¹¹,R¹²) steht,
 - R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Amino, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 - R⁶ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Alkoxymethylenamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,
- 20 R⁶ weiterhin für gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht,
- weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Pyrrolyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl, für die Gruppierung -(CH₂)_m-O-R⁷, die Gruppierung -(CH₂)_m-S(O)_n-R⁸, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-P, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-O-R¹⁰, die Gruppierung -(CH₂)_m-N(R¹¹,R¹²) oder die Gruppierung -(CH₂)_mN=CH-R¹² steht,
 - R⁶ weiterhin für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

15

20

25

welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sind,

- R⁷ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Nitro, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- 10 R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, oder
 - R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,
 - R⁸ für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
 - R⁹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

10

15

20

25

- für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R¹¹ für Wasserstoff oder Formyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Alkylsulfonyl, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl oder Cycloalkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylbzw. Cycloalkylgruppen steht,
- R¹¹ weiterhin für Hetarylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht,
- R¹² für Wasserstoff, Carbamoyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl oder Haloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkoxy, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylamino, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkylaminothiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, Alkylsulfonyl, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkyloxycarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl oder Cycloalkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Cycloalkylgruppen oder für jeweils gegebenenfalls

durch Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkylcarbonyl, Phenoxy, Benzoyl oder Furoyl steht,

R¹² weiterhin für Hetarylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht,

Q für O oder S steht,

5 m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht und

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht.

Man erhält die neuen substituierten 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der allgemeinen Formel (I), wenn man Hydrazinopyrazole der allgemeinen Formel (II)

in welcher

R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Cyanoalkenylethern der allgemeinen Formel (III)

$$\begin{array}{c}
\text{OR} \\
\text{NC} \\
\downarrow \\
\text{R}^5
\end{array}$$
(III)

in welcher

15 R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und gegebenenfalls an den so er-

15

haltenen Verbindungen der Formel (I) im Rahmen der obigen Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach üblichen Methoden in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß obiger Substituentendefinition umgewandelt werden, beispielsweise durch übliche Alkylierungs-, Acylierungs- oder Sulfonylierungsreaktionen (z.B. R^5 : $CN \rightarrow COOH$, $CONH_2$, $CSNH_2$; R^6 : $NH_2 \rightarrow NHC_2H_5$, $NHCOCH_3$, $NHSO_2CH_3$) - vgl. auch die Herstellungsbeispiele.

Die neuen substituierten 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich durch starke herbizide Wirksamkeit aus. Sie zeigen darüber hinaus gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste, Soja und Zuckerrüben.

In den Definitionen sind die gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffketten, wie Alkyl, Alkenyl oder Alkinyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy oder Alkylthio - jeweils geradkettig oder verzweigt.

Halogen steht im allgemeinen für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise für Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere für Fluor oder Chlor.

Gegenstand der Erfindung sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I), in welcher

- 20 R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
- für Wasserstoff, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, N(R¹¹R¹²) oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy oder Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butyl-thio, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butyl-thio oder Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

- R³ für Hydroxy, Cyano, Nitro, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituierten Rest der Reihe Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl steht,
- für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder für einen gegebenenfalls durch
 Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituierten Rest der Reihe
 Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,
- für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituierten Rest der Reihe Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, für die Gruppierung -(CH₂)_m-O-R⁷, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-R⁹, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-R⁹, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-N(R¹¹,R¹²) steht,
 - R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituierten Rest der Reihe Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,
- R⁶ weiterhin für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituierten Rest der Reihe Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, für Methoxymethylenamino oder Ethoxymethylenamino steht,
- weiterhin für gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Pyrrolyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl, für die Gruppierung -(CH₂)_m-R¹², für die

15

20

25

Gruppierung - $(CH_2)_m$ -O-R⁷, die Gruppierung - $(CH_2)_m$ -S $(O)_n$ -R⁸, die Gruppierung - $(CH_2)_m$ -CO-R⁹, die Gruppierung - $(CH_2)_m$ -CO-O-R¹⁰, die Gruppierung - $(CH_2)_m$ -N (R^{11},R^{12}) , die Gruppierung - $(CH_2)_m$ -CQ-N (R^{11},R^{12}) oder die Gruppierung - $(CH_2)_m$ -N=CHR¹² steht,

5 R⁶ weiterhin für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

welche jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl substituiert sind,

- R⁷ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Nitro, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,
- R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl steht,
- R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl steht, oder
- R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

	R*	für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht, oder
5	R ⁸	weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl steht,
10	R ⁹	für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht, oder
	R ⁹	weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl steht,
15	R ¹⁰	für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxy-carbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht, oder
20	R ¹⁰	weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl steht,
25	R ¹¹	für Wasserstoff oder Formyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

R¹¹ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht, oder

R¹¹ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl, Cyclopropylcarbonyl, Cyclobutylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsul

10

5

R¹² für Wasserstoff, Carbamoyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl steht,

15

R¹² weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht, oder

20

R¹² weiterhin für gegebenenfalls Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

25

 R^{12}

weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylamino, Dimethylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylchlorethyl, Dimethylaminocarbonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, n-, i-, s- oder t-Butylsulfonyl, Cyclopropylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl,

Cyclohexylsulfonyl, Benzoyl, Furoyl, Phenoxy, Thiophenylcarbonyl, o-, m-, p-Chlorbenzylcarbonyl oder für o-, m-, p-Chlorbenzyl steht,

- Q für O oder S steht,
- m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht und
- 5 n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht.

Die Erfindung betrifft insbesondere Verbindungen der Formel (I), in welcher

- R¹ für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl steht,
- 10 R² für Wasserstoff, Hydroxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, N(R¹¹R¹²) oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Benzyl, Phenylethyl, Phenyl-1-prop-2-yl, Phenyl-1-prop-3-yl, Phenyl-1-but-2-yl, Phenyl-1-but-3-yl, Phenyl-1-but-4-yl, Phenyl-1-(1-methyl)-prop-3-yl, Phenyl-1-(2-methyl)-prop-3-yl, Steht,
- R³ für Methoxy, Cyano, Nitro oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
 - R⁴ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für die Gruppierung -(CH₂)_m-O-R⁷, die Gruppierung -(CH₂)_m-S(O)_n-R⁸, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-R⁹, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-N(R¹¹,R¹²) steht,

15

20

- R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Amino, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- 5 R⁶ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht,
 - R⁶ weiterhin für Methoxymethylenamino oder Ethoxymethylenamino steht,
 - R⁶ weiterhin für gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl steht,
 - weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Methyl und/oder Ethyl substituiertes Pyrrolyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl, für die Gruppierung -(CH₂)_m-R¹², für die Gruppierung -(CH₂)_m-O-R⁷, die Gruppierung -(CH₂)_m-S(O)_n-R⁸, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-R⁹, die Gruppierung -(CH₂)_m-N(R¹¹,R¹²), die Gruppierung -(CH₂)_m-N(R¹¹,R¹²) oder die Gruppierung -(CH₂)_m-N=CHR¹² steht,
 - R⁷ für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl steht, oder
 - R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

 R^8 für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht, oder R^8 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder 5 Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht, R^9 für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht, oder R^9 weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder 10 Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht. R^{10} für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht, oder R^{10} weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder 15 Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht. R^{11} für Wasserstoff oder Formyl, für gegebenenfalls durch Cyano Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht. R^{11} weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder 20 Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht, oder R^{11} weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbo-25 nyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Cyclopropylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Cyclohexyloxycarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclohexylaminocarbonyl, Cyclopropylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclo-

hexylsulfonyl oder Thiophenylcarbonyl steht,

10

15

25

- R¹² für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- R¹² weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl steht, oder
- R¹² weiterhin für Methylcyclopropyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl oder Cyclohexyl steht,
- R¹² weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylamino, Dimethylamino, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Methoxycarbonylchlorethyl, Dimethylaminocarbonyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Cyclopropylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclopentyloxycarbonyl, Cyclopentylaminocarbonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Cyclopentylsulfonyl, Phenoxy, Thiophenylcarbonyl oder für p-Chlorbenzylcarbonyl steht,
- Q für O oder S steht,
 - m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht und
 - n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Beispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind in den nachstehenden Gruppen aufgeführt:

Gruppe 1

$$R^{1}$$
 N
 N
 N
 N
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{4}
 CH_{4}
 CH_{5}
 $CH_{$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die in der nachstehenden Auflistung angegebenen Bedeutungen:

\mathbb{R}^{1}	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃
CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ Br
CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ Cl
CH ₃	OCHF ₂	CHCl ₂
CH ₃	OCHF ₂	CCl ₃
CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ F
CH ₃	OCHF ₂	CHF ₂
CH ₃	OCHF ₂	CCIF ₂
CH ₃	OCHF ₂	CCl ₂ F
CH ₃	OCHF ₂	CF ₃
CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ CF ₃
CH ₃	OCHF ₂	CF ₂ CF ₃
CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
CH ₃	SCHF ₂	CH ₃

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

R ^I	R ²	R ³
CH ₃	SCHF ₂	CH ₂ Br
CH ₃	SCHF ₂	CH ₂ Cl
CH ₃	SCHF ₂	CHCl ₂
CH ₃	SCHF ₂	CCI ₃
CH ₃	SCHF ₂	CH ₂ F
CH ₃	SCHF ₂	CHF ₂
CH ₃	SCHF ₂	CCIF ₂
CH ₃	SCH F ₂	CCl ₂ F
CH ₃	SCHF ₂	CF ₃
CH ₃	SCHF ₂	CH ₂ CF ₃
.CH ₃	SCHF ₂	CF ₂ CF ₃
CH ₃	SCHF ₂	CH2CH2CH2F
CH ₃	OCH ₃	CH ₃
CH ₃	OCH ₃	CH ₂ Br
CH ₃	OCH ₃	CH ₂ Cl
CH ₃	OCH ₃	CHCl ₂
CH ₃	OCH ₃	CCI ₃
CH ₃	OCH ₃	CH₂F
CH ₃	OCH ₃	CHF ₂
CH ₃	OCH ₃	CCIF ₂
CH ₃	OCH ₃	CCl ₂ F
CH ₃	OCH ₃	CF ₃

Gruppe 1 (Fortsetzung)

\mathbb{R}^1	R ²	\mathbb{R}^3
CH ₃	OCH ₃	CH ₂ CF ₃
CH ₃	OCH ₃	CF ₂ CF ₃
CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃
CH ₃	OC ₂ H ₅	CF ₃
CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₂ Br
CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₂ Cl
C ₂ H ₅	OCHF ₂	CH ₃
C_2H_5	OCHF ₂	CH ₂ Br
C ₂ H ₅	OCHF ₂	CH ₂ Cl
C_2H_5	OCHF ₂	CH ₂ F
C ₂ H ₅	OCHF ₂	CHF ₂
C_2H_5	OCHF ₂	CF ₃
(CH ₃) ₂ CH	OCHF ₂	CH ₃
(CH ₃) ₂ CH	OCHF ₂	CH ₂ Br
(CH ₃) ₂ CH	OCHF ₂	CH ₂ Cl
(CH ₃) ₂ CH	OCHF ₂	CH ₂ F
(CH ₃) ₂ CH	OCHF ₂	. CHF ₂
(CH ₃) ₂ CH	OCHF ₂	CF ₃
CH ₃	OCH ₂ F	CH ₃
CH ₃	OCH ₂ F	CH ₂ Br
CH ₃	OCH ₂ F	CH ₂ Cl
CH ₃	OCH ₂ F	CH ₂ F

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

\mathbb{R}^{1}	R ²	\mathbb{R}^3
CH ₃	OCH ₂ F	CHIF ₂
CH ₃	OCH ₂ F	CF ₃
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CH ₃
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ Br
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ Cl
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CHCl ₂
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CCl ₃
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ F
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CHF ₂
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CCIF ₂
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CCl ₂ F
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CF ₃
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ CF ₃
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CF ₂ CF ₃
CH ₃	SCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
CH ₃	OCF ₃	CH ₃
CH ₃	OCHF ₂	C ₂ H ₅
CH ₃	OCHF ₂	(CH ₃) ₂ CH
CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₃
CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CF ₃
CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₂ Br
CH ₃	OCH(CH ₃) ₂	CH ₂ Cl
CH ₃	OCH ₂ CH ₂ F	CH ₃
CH ₃	OCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ Br

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

\mathbb{R}^{1}	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3
CH ₃	OCH ₂ CH ₂ F	CH ₂ CI
CHF ₂	OCHF ₂	CCl ₃
CHF ₂	OCHF ₂	CH ₂ F
CHF ₂	OCHF ₂	CHF ₂
CHF ₂	OCHF ₂	CCIF ₂
CHF ₂	OCHF ₂	CCl ₂ F
CHF ₂	OCHF ₂	CF ₃
CHF ₂	OCHF ₂	CH ₂ CF ₃
CHIF ₂	OCHF ₂	CF ₂ CF ₃
CHF ₂	OCHF ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
CHF ₂	SCHF ₂	CH ₃
CHF ₂	SCHF ₂	CH ₂ Br
CHF ₂	SCHF ₂	CH ₂ Cl
CHF ₂	SCHF ₂	CHCl ₂
CHF ₂	SCHF ₂	CCl ₃
CHF ₂	SCHF ₂	CH ₂ F
CHF ₂	SCHF ₂	CHF ₂
CHF ₂	SCHF ₂	CCIF ₂
CHF ₂	SCHF ₂	CCl ₂ F
CHF ₂	SCHF ₂	CF ₃
CHF ₂	SCHF ₂	CH ₂ CF ₃
CHF ₂	SCHF ₂	CF ₂ CF ₃
CHF ₂	SCHF ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
CHF ₂	OCH ₃	CH ₃
CHF ₂	OCH ₃	CH ₂ Br
CHF ₂	OCH ₃	CH ₂ Cl
CHF ₂	OCH ₃	CHCl ₂
CHF ₂	OCH ₃	CCI ₃
CHF ₂	OCH ₃	CH ₂ F

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

R^1	\mathbb{R}^2	R ³
CHF ₂	OCH ₃	CHF ₂
CHF ₂	OCH ₃	CCIF ₂
CHF ₂	OCH ₃	CCl ₂ F
CHF ₂	OCHF ₂	CF ₃
CHF ₂	OCH ₃	CH ₂ CF ₃
CHF ₂	OCH ₃	CF ₂ CF ₃
CHMF ₂	OC ₂ H ₅	CH ₃
CHF ₂	OC ₂ H ₅	CF ₃
CHF ₂	OC ₂ H ₅	CH ₂ Br
CHF ₂	OC ₂ H ₅	CH ₂ Cl
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₃
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₂ Br
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₂ Cl
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CHCl ₂
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CCl ₃
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₂ F
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CHF ₂
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CCIF ₂
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CCl ₂ F
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CF ₃
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₂ CF ₃
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CF ₂ CF ₃
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CH ₃
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CH ₂ Br
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CH ₂ Cl
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CHCl ₂
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CCI ₃
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CH ₂ F

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

R	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CHF ₂
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CCIF ₂
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CCl ₂ F
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CF ₃
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CH ₂ CF ₃
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CF ₂ CF ₃
CH ₂ CF ₃	SCHF ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂ F
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CH ₃
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CH ₂ Br
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CH ₂ Cl
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CHCl ₂
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CCl ₃
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CH ₂ F
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CHF ₂
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CCIF ₂
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CCl ₂ F
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CF ₃
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CH ₂ CF ₃
CH ₂ CF ₃	OCH ₃	CF ₂ CF ₃
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CF ₃
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₂ Br
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₂ Cl
CH ₃	OCHF ₂	CN
CH ₃	OCHF ₂	OCH ₃
CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₅
CH ₃	OCHF ₂	OCHF ₂
CH ₃	OCHF ₂	SCH ₃
CH ₃	OCHF ₂	SCHF ₂

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

R ¹	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3
CHF ₂	OCHF ₂	OCHF ₂
CHF ₂	OCHF ₂	OCH ₃
CHF ₂	OCHF ₂	SCH ₃
CHF ₂	OCHF ₂	CN
CH ₃	OCHF ₂	SCF ₃
CH ₃	OCHF ₂	SOCF ₃
CH ₃	OCHF ₂	SO ₂ CF ₃
cyclo-Prop.	OCHF ₂	CH ₃
cyclo-Prop.	OCHF ₂	CF ₃
CH ₃	Cl	CH ₃
CH ₃	Cl	CF ₃
CH ₃	Cl	CHCl ₂
CH ₃	Cl	CCIF ₂
CH ₃	CI	NO ₂
CH ₃	CN	CH ₃
CH ₃	Cl	CF ₃
CH ₃	CN	CHCl ₂
CH ₃	CN	NO ₂
CH ₃	OCHF ₂	NO ₂
CH ₃	OCHF ₂	CN
CH ₃	CN	CN
CH ₃	NO ₂	CN
CH ₃	NO ₂	CH ₃
CH ₃	NO ₂	CHF ₂
CH ₃	CN	CHF ₂
CH ₃	Н	CH ₃
CH ₃	Н	CF ₃
CH ₃	Н	CHCl ₂
CH ₃	Н	CCIF ₂

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

R ^T	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3
CH ₃	Н	NO ₂
CH ₃	ОН	CH ₃
CH ₃	ОН	CF ₃
CH ₃	N(CH ₃) ₂	CH ₃
CH ₃	N(CH ₃) ₂	CF ₃
CH ₃	N(CH ₃) ₂	CHCl ₂
CH ₃	N(CH ₃) ₂	CCIF ₂
CH ₃	N(CH ₃) ₂	NO_2
CH ₃	N(CH ₃) ₂	CN
CH ₃	CH ₃	CH ₃
CH ₃	CH ₃	CF ₃
CH ₃	CH ₃	CHCl ₂
CH ₃	CH ₃	CCIF ₂
CH ₃	CH ₃	NO_2
CH ₃	CH ₃	CN
CH ₃	CH ₃	OCHF ₂
CH ₃	CH ₃	SCH ₃
CH ₃	CH ₃	OCH ₃
CH ₃	CN	OCHF ₂
CH ₃	N(CH ₃) ₂	SCH ₃
CH ₃	NO_2	OCH ₃
CH ₃	CN	SCHF ₂
CH ₃	N(CH ₃) ₂	OCH ₃
CH ₃	NO ₂	SCH ₃
CH ₃	CN	OCH ₂ Ph
CH ₃	CF ₃	CH ₃
CH ₃	CF ₃	CHCl ₂
CH ₃	CF ₃	CCIF ₂
CH ₃	CF ₃	NO ₂

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

R ^T	\mathbb{R}^2	R ³
CH ₃	CF ₃	CN
CH ₃	CF ₃	OCHF ₂
CH ₃	CF ₃	SCH ₃
CH ₃	CF ₃	OCH ₃
CH ₃	NO ₂	OCH ₂ Ph
CH ₃	CF ₃	OCH ₂ Ph
CH ₃	N(CH ₃) ₂	OCH ₂ Ph
CH ₃	· CN	OCH ₂ Ph
cyclHexyl	OCHF ₂	CH ₃
cyclHexyl	OCHF ₂	CF ₃
CH ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	NO ₂
CH ₂ CF ₃	N(CH ₃) ₂	CN
CH ₂ CF ₃	CN	CN
CHF ₂	Cl	NO ₂
CHF ₂	Cl	NO ₂
CHF ₂	CN	CH ₃
CHF ₂	N(CH ₃) ₂	NO_2
CHF ₂	N(CH ₃) ₂	CN
CH ₃	OC ₂ H ₅	OCH ₂ Ph
CH ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃
CH ₃	OC ₂ H ₅	. CHCl ₂
CH ₃	OC ₂ H ₅	CCIF ₂
CH ₃	OC ₂ H ₅	NO ₂
CH ₃	OC ₂ H ₅	CN
CH ₃	OC ₂ H ₅	OCHF ₂
CH ₃	OC ₂ H ₅	SCH ₃
CH ₃	OC ₂ H ₅	OCH ₃
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	OCH ₂ Ph
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CH ₃

<u>Gruppe 1</u> (Fortsetzung)

\mathbb{R}^1	\mathbb{R}^2	\mathbb{R}^3
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CHCl ₂
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CCIF ₂
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	NO_2
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	CN
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	OCHF ₂
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	SCH ₃
CH ₂ CF ₃	OC ₂ H ₅	OCH ₃
CH ₃	●CH ₃	NO_2
CH ₃	OCH ₃	CN
CH ₃	OCH ₃	CHCl ₂
CH ₃	OCH ₃	CCIF ₂
CH ₃	OCH ₃	SCH ₃

Gruppe 2

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 3

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe I angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 4

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 5

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 6

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 7

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 8

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 9

10

$$R^{1}$$
 $N=$
 $N=$
 R^{3}
 $COOCH(CH_{3})_{2}$
 R^{3}
 $COOCH(CH_{3})_{2}$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

WO 98/06702 PCT/EP97/04083

- 29 -

Gruppe 10

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 11

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$N - N \underset{CSNH_{2}}{\overset{(IA-11)}{\longrightarrow}}$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 12

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 13

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$V = \underset{N}{\overset{N-N}{\longrightarrow}} (IA-13)$$

$$CH_{3} \underset{NO_{2}}{\overset{N}{\longrightarrow}} R^{3}$$

5 R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 14

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe I angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 15

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\bigvee}} R^{3}$$

$$N = \underset{C_{2}H_{5}}{\overset{N-N}{\bigvee}} (IA-15)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 16

$$R^{1} \stackrel{R^{2}}{\stackrel{N}{=}} R^{3}$$

$$N = N$$

$$N = N$$

$$CH_{3} NH$$

$$CN$$

$$(IA-16)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 17

$$R^{1} \stackrel{R^{2}}{\underset{N}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$N = N$$

$$N = N$$

$$C_{2}H_{5}-NH$$

$$CN$$

$$(IA-17)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 18

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 19

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 20

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 <u>Gruppe 21</u>

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 22

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 23

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 24

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 26

$$\begin{array}{cccc}
R^{1} & & & & & \\
R^{1} & & & & & \\
N & & & & & \\
COOC_{2}H_{5} & & & & \\
\end{array}$$
(IA-26)

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 28

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 <u>Gruppe 30</u>

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 31

10

$$R^{1} \stackrel{R^{2}}{\underset{N}{\bigvee}} R^{3}$$

$$N \stackrel{NH}{\underset{N}{\bigvee}} (1A-32)$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 33

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 34

10

$$R^{1} \stackrel{}{\underset{N}{\bigvee}} R^{3}$$

$$\stackrel{}{\underset{N}{\bigvee}} \qquad (IA-34)$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 OCH_{3}
 CN
 $(IA-35)$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 <u>Gruppe 36</u>

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $OC_{2}H_{5}$
 CN
 $(IA-36)$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 37

10

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 39

$$R^{1} \xrightarrow{N} R^{3}$$

$$\downarrow N$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 40

10

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\bigvee}} R^{3}$$

$$COOC_{2}H_{5}$$

$$COOC_{2}H_{5}$$

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$\underset{N}{\overset{COOC_{2}H_{5}}{\longrightarrow}} (IA-41)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 42

$$R^{1}$$
 N
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 43

10

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $OC_{2}H_{5}$
 $CSNH_{2}$
 $CSNH_{2}$

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\bigvee}} R^{3}$$

$$NHSO_{2}C_{2}H_{5}$$

$$CSNH_{2}$$

$$(IA-44)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 <u>Gruppe 45</u>

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 46

10

PCT/EP97/04083

Gruppe 47

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$N \underset{N}{\overset{N}{\longrightarrow}} N(SO_{2}C_{2}H_{5})_{2}$$

$$CN$$

$$(IA-47)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 48

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $CH_{2}OCH_{3}$
 CN
(IA-48)

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 49

10

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $C(CH_{3})_{3}$
 $C(CH_{3})_{3}$
 $C(CH_{3})_{3}$
 $C(CH_{3})_{3}$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\bigvee}} R^{3}$$

$$CI$$

$$CN$$

$$CN$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 51

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $C_{2}F_{5}$
 CN
 CN

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 52

10

$$R^{1} \stackrel{R^{2}}{\underset{N}{\bigvee}} R^{3}$$

$$CH_{3} \qquad (IA-52)$$

$$CN$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 55

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 56

10

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 58

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$N \underset{N}{\overset{N}{\longrightarrow}} NHCO_{2}C_{2}H_{5}$$

$$CN$$
(IA-58)

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 59

10

$$R^{1} \stackrel{R^{2}}{\stackrel{N}{=}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}}} R^{3}$$

$$\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{\stackrel{N}{=}}}} R^{3}$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe I angegebenen Bedeutungen.

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $CH_{2}OCOCH_{3}$
 CN
(IA-60)

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 61

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$CH_{2}OCH(CH_{3})CO_{2}CH_{3}$$

$$CN$$

$$(IA-61)$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 62

10

$$R^{1} = R^{3}$$

$$N = CH_{2}SCH_{2}CO_{2}C_{2}H_{5}$$

$$CN$$
(IA-62)

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$CH_{2}NHC_{2}H_{5}$$

$$CN$$

$$CN$$

$$(IA-63)$$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 64

$$R^{1}$$
 N
 R^{3}
 $CH_{2}OCH_{2}CI$
 CN
 $(IA-64)$

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 65

10

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$CH_{2}OCH_{2}CN$$

$$CN$$

$$(IA-65)$$

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{3}
 $CH_{2}OCH(CH_{3})C \equiv CH$
 CN
 $(IA-66)$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 Gruppe 67

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 68

10

$$R^{1} \stackrel{R^{2}}{\underset{N}{\bigvee}} R^{3} \qquad (IA-68)$$

$$\stackrel{R}{\underset{N}{\bigvee}} \qquad (IA-68)$$

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$N = \underset{N-N}{\overset{N-N}{\longrightarrow}} (IA-69)$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

5 <u>Gruppe 70</u>

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$N = \underset{N-N}{\overset{N-N}{\longrightarrow}} (IA-70)$$

$$S \xrightarrow{CI} F$$

$$CI$$

R¹, R² und R³ haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Gruppe 71

$$R^{1} \xrightarrow{N} R^{3}$$

$$N = N$$

$$N = N$$

$$H_{2}N$$

$$CI$$

$$SO \leftarrow F$$

$$CI$$

10

10

20

 R^1 , R^2 und R^3 haben hierbei beispielhaft die oben in Gruppe 1 angegebenen Bedeutungen.

Verwendet man beispielsweise 5-Difluormethylthio-1,4-dimethyl-3-hydrazinopyrazol und Ethoxymethylen-malodinitril als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Hydrazinopyrazole sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der Formel (II) haben R¹, R² und R³ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R¹, R² und R³ angegeben wurden.

Die Hydrazinopyrazole der allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Hydrazinopyrazole der allgemeinen Formel (II), wenn man Pyrazole der allgemeinen Formel (IV)

$$R^{1} \longrightarrow R^{2}$$

$$N \longrightarrow R^{3}$$

$$R^{4}$$
(IV)

in welcher

R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebene Bedeutung haben,

mit einem Alkalimetallnitrit, wie z.B. Natriumnitrit oder Kaliumnitrit, in Gegenwart einer Säure, wie z.B. Salzsäure und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Wasser, bei Temperaturen zwischen -20°C und +20°C umsetzt, die Reaktionsmischung anschließend mit Zinn(II)-chlorid(dihydrat), gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure, wie z.B. Salzsäure, bei Temperaturen zwischen -20°C und +20°C umsetzt und schließlich mit Natronlauge bei Temperaturen zwischen -20°C und +20°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die als Vorprodukte benötigten Pyrazole der allgemeinen Formel (IV) sind nur teilweise bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO 94/08999, Herstellungsbeispiele). Sie können beispielsweise gemäß nachstehendem Formelschema hergestellt werden:

$$R^{1}$$
 N
 R^{2}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{2}
 R^{3}
 R^{4}
 R^{4}

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Cyanoalkenylether sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der Formel (III) haben R⁴ und R⁵ vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R⁴ und R⁵ angegeben wurden; R steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

10

15

20

25

30

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Als Reaktionshilfsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetallacetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumamid, Natrium-, Kalium- oder Calciumcarbonat, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kaliumoder Calciumhydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, Natriumoder Kaliummethanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -tbutanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methylpiperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5en (DBN), oder 1,8 Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt.

Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea,
 Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria,
Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus,
Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis,
Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis,
Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf- Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

10

15

20

25

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgierund/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 58 -

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise 10 Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Asulam, Atrazine, Azimsulfuron, Benazolin, Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butylate, Cafenstrole, Carbetamide, Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlor-15 imuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinmethylin, Cinosulfuron, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clopyralid, Clopyrasulfuron, Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, 20 Dicamba, Diclofop(-methyl), Difenzoquat, Diflufenican, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Etobenzanid, Fenoxaprop-ethyl, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Fluazifop(-25 butyl), Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurenol, Fluridone, Fluroxypyr, Flurprimidol, Flurtamone, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isoxa-30 ben, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metsulfuron(-methyl), Metribuzin, Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Nor-

10

15

20

25

- 59 -

flurazon Orbencarb, Oryzalin, Oxadiazon, Oxyfluorfen, Paraquat, Pendimethalin, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyributicarb, Pyridate, Pyrithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quizalofop(-ethyl), Quizalofop(-p-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Tebutam, Tebuthiuron, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 $N-N$
 H_2N
 CN

7,8 g (40 mMol) 5-Difluormethoxy-3-hydrazino-1,4-dimethyl-pyrazol werden in 100 ml Ethanol mit 5,1 g (42 mMol) Ethoxymethylenmalonsäuredinitril versetzt, 12 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt, auf 15°C abgekühlt und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert.

Man erhält 5,7 g (53% der Theorie) 5-Amino-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäurenitril vom Schmelzpunkt 165°C.

10 Beispiel 2

15

3,5 g (18 mMol) 5-Difluormethoxy-3-hydrazino-1,4-dimethyl-pyrazol werden in 100 ml Ethanol mit 3,38 g (20 mMol) Ethyl-2-(ethoxymethylen)-2-cyanoacetat und 1,08 g (0,02 mol) Natriummethylat 3 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Nach dem Abkühlen wird eingeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert.

Man erhält 2,5 g (44% der Theorie) 5-Amino-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäureethylester vom Schmelzpunkt 72°C.

Beispiel 3

5 1,7 g (5,6 mMol) 5-Methyl-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäurechlorid werden in 30 ml Acetonitril mit 0,64 g (11,2 mMol) Cyclopropylamin versetzt und die Mischung wird ca. 2 Stunden bei ca. 25°C nachgerührt. Dann wird eingeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt, mit konz. Salzsäure angesäuert und das langsam ausfallende Produkt nach 5 Stunden durch Filtration isoliert.

Man erhält 0,9 g (50% der Theorie) 5-Methyl-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäure-cyclopropylamid vom Schmelzpunkt 155°C.

Beispiel 4

1,0 g (3,7 mMol) 5-Amino-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäurenitril werden in 30 ml Acetonitril mit 0,37 g (3,7 mMol) Triethyl-

20

amin und anschließend mit 0,29 g (3,7 mMol) Acetylchlorid versetzt und die Mischung wird 12 Stunden bei 25°C gerührt. Anschließend wird eingeengt, auf Wasser verrührt, mit Methylenchlorid extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und erneut eingeengt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel mit Cyclohexan / Essigester 7:1 gereinigt.

Man erhält 0,58 g (50,5 % der Theorie) 5-Acetylamino-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäurenitril vom Schmelzpunkt 133°C.

Beispiel 5

- 10 0,6 g (2,2 mMol) 5-Methyl-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-pyrazolcarbonsäurenitril werden in 10 ml Thioessigsäure 2 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt, eingeengt, mit Wasser verrührt, mit Methylenchlorid extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, anschließend in Diethylether gelöst, mit Petrolether ausgefällt und durch Filtration isoliert.
- 15 Man erhält 0,4 g (60,4 % der Theorie) 5-Methyl-1-(5-difluormethoxy-1,4-dimethyl-3-pyrazolyl)-4-thiocarbamoyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 151°C.

Analog zu den Beispielen 1 - 5 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.

$$R^{1} \underset{N}{\overset{R^{2}}{\longrightarrow}} R^{3}$$

$$R^{6} \underset{R^{5}}{\overset{N-N}{\longrightarrow}} R^{4}$$

$$(I)$$

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp Nr.	R¹	R²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	physikal. Daten
6	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	Br	Fp.: 71°C
7	СН3	OCHF ₂	СН3	CH ₂ CN	CN	NH ₂	Fp.: 186°C
8	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	COOC ₂ H ₅	СН3	¹ H-NMR (CDCl ₃): 1,95; 2,55; 4,30-4,38 ppm
9	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	СООН	CH ₃	Fp.: 177°C
10	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	CONH ₂	CH ₃	Fp.: 96°C
11	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	CN	СН3	Fp.: 81°C
12	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	O NHCH ₃	Fp.:>250°C
13	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-N(C ₂ H ₅) ₂	log P = 2,83 (sauer)
14	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-NHCOCF ₃	Fp.: 173°C
15	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	O NHC ₄ H ₉ -s	CII ₃	Fp.: 152°C

Bsp Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R°	physikal. Daten
16	СН3	OCHF ₂	СН3	11	CN		Fp.: 82°C
17	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	COOC₂H₅	-NHCOCF ₃	Fp.: 110°C Fp.: 250°C
19	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	COOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	(amorph)
20	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	COOC ₂ H ₅	CF ₃	(amorph)
21	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	-c-NH	CF ₃	(amorph)
22	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	-C-NH ₂	CF ₁	Fp.: 146°C
23	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	CF ₃	Fp.: 76°C
24	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NH-C-C ₆ H ₅	Fp.: 193°C
25	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-NHCH ₃	Fp.: 148°C
26	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NH-C-C(CH ₃) ₃	Fp.: 146°C
27	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NH-C-()	Fp.: 201°C

Bsp	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	I -to-16 to
Nr.	"	``	 	l K	K	K	physikal. Daten
28	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN		Fp.: 109°C
l						_NHC	
29	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	H	CN	S S	Fp.: 83°C
					•	-NH-CO-	
30	CH,	OCHF ₂	СН	Н	CN	NITOLIVOU	
31	CH ₃	OCHF ₂				-NHCH(CH ₃) ₂	Fp.: 72°C
1 31	CI13	OCHr ₂	СН3	Н	CN	-NH-COCHBR	Fp.: 148-149°C
		İ		ł		ĊH ₃	
				ļ		3	
32	CH,	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN		Fp.: 109-110°C
	,	,	,			-NH-co-(H)	1 p 109-110 C
						-NH-CO-(H)	
		!					8
33	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-	Fp.: 125-126°C
ll .		-				-NH-CO√°>	17 125-120 C
						\//	
-34	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NII-CO-iC ₃ H ₇	Fp.: 79-80°C
35	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NH-CO-CH ₂ -iC ₃ H ₇	Fp.: 80-81°C
36	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN '	NUL 00 A	Fp.: 71-72°C
						-NH-CO H₃C	
						H ₃ C	
37	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN		Fp.: 82-83°C
					0	-NH-CO-	
38	CH ₃	OCHF ₂	СН	Н	CN	-NH-CO-OC ₆ H ₅	Fp.: 102-103°C
39	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-NH-SO ₂ CH ₃	Fp.: 117-118°C
40	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-NH-COOiC ₃ H ₇	Fp.: 83-84°C
4]	CII3	OCHF ₂	СН3	Н	CN	. ,	Wachs
		_				-N(CH ₃)-CO-	
						7	
42	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN		Fp.: 143-144°C
	,	1	,			-N(CO-(S))2	rp.: 145-144°C
						\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	
))					4		
43	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NHC ₂ H ₅	Fp.: 90-91°C
		<u> </u>				23	- 5 20 21 C

Bsp Nr.	Ri	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	physikal Daten
44	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	H	CN	-N(CH ₃) ₂	Fp.: 116-117°C
45	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NH-CH-(CH) ₃ C ₂ H ₅	Oel
46	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-N(CH ₂ -CH ₂ F) ₂	Oel
47	CH ₃	OCHF ₂	СН,	Н	CN	-NH-CH ₂ -iC ₃ H ₇	Wachs
48	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-N(CH ₂ -C≡CH) ₂	Oel
49	СН3	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NHCON(CH ₃) ₂	Oel
50	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	H	CN	-NHCOOC ₂ H ₅	Fp.: 84-85°C
51	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NHCSN(CH ₃) ₂	Oel
52	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-N(SO₂CH₃)CO-	Fp.: 141-142°C
53	CH ₃	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-NHCOCH ₂ -C	Fp.: 114-115°C
54	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-NH-SO ₂ C ₂ H ₅	Fp.: 133-134°C
55	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	CI	Oel
						-сн ₂ -с-соосн, сн ₃	3
56	СН3	OCHF ₂	CH ₃	H	CN	-N=CH-N(CH ₁) ₂	Fp.: 114°C
57	СН3	OCHF ₂	CH ₃	н	CN	-NHCOCH ₂ CI	Fp.: 153°C
58	CII3	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-N	Fp.: 83°C
59	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	11	CN	-N=CHOC ₂ H ₅	Fp.: 101°C
60	1	N(CH ₃) ₂	1	Н	CN	-NH ₂	Fp:: 223-224°C
61	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	CN	$-N < CH_3 C_2H_5$	Oel
62	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	Н	CN	-N CH₃ iC₃H₁	Oel
63	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	11	CN	−N CH ₃ CH ₂ CH ₂ F	Oel

10

Bsp Nr.	RT	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	physikal. Daten
64	СН3	OCHF ₂	СН3	Н	CN	-N <ch<sub>2-C</ch<sub>	Oel CH
			7.7				

Ausgangsstoffe der Formel (II):

Beispiel (II-1)

In 68 ml Wasser und 135 ml konz. Salzsäure werden 10,5 g (59 mMol) 5-Difluor-methoxy-3-amino-1,4-dimethyl-pyrazol gelöst, bei -10°C eine Lösung von 5,52 g (80 mMol) Natriumnitrit in 24 ml Wasser zugetropft und die Mischung eine Stunde bei -10°C nachgerührt. Nun werden 38 g (0,17 mol) Zinn(II)-chlorid-Dihydrat - gelöst in 49 ml konz. Salzsäure - bei gleicher Temperatur zugetropft. Die Mischung wird weitere 1,5 Stunden gerührt und anschließend werden bei -10°C 250 ml 32%iger Natronlauge zugetropft. Die Mischung wird mehrfach mit Methylenchlorid und Essigsäureethylester extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum eingeengt.

Man erhält 9,9 g (87 % der Theorie) 5-Difluormethoxy-3-hydrazino-1,4-dimethylpyrazol als amorphes Produkt.

15 ¹H-NMR (CDCl₃): 2,00; 3,70; 6,45; 7,25 ppm

Ausgangsstoffe der Formel (IV):

Beispiel (IV-1)

Stufe 1

5

10

$$\begin{array}{c} \text{OCHF}_2\\ \text{H}_3\text{C} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3\\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \hspace{0.5cm} \text{(IV-1)}$$

168 g (0,92 mol) 5-Hydroxy-3-ethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-pyrazol werden mit 317 g (2,3 mol) Kaliumcarbonat in 700 ml Dimethylformamid zunächst eine Stunde bei 80°C gerührt. Anschließend wird bei 110°C etwa zwei Stunden lang Chlordifluormethan eingeleitet. Nach dem Abkühlen auf 25°C wird abgesaugt, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt, mit konz. Salzsäure angesäuert, 12 Stunden bei 25°C verrührt und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert.

Man erhält 185 g (86 % der Theorie) 5-Difluormethoxy-3-ethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 59°C.

Stufe 2

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 CH_3
 N
 N
 N
 N
 N
 N
 N

92,5 g (0,39 mol) 5-Difluormethoxy-3-ethoxycarbonyl-1,4-dimethyl-pyrazol werden in 500 ml 20 %ige Natriumhydroxid-lösung eingerührt, eine Stunde bei 80°C gerührt, auf Eiswasser gerührt, mit konz. Salzsäure angesäuert und das ausgefallene Produkt durch Filtration isoliert.

Man erhält 58 g (72 % der Theorie) 5-Difluormethoxy-3-carboxy-1,4-dimethylpyrazol vom Schmelzpunkt 175°C.

Stufe 3

$$H_3C$$
 N
 $COCI$
 $CIV-3$)

58 g (0,28 mol) 5-Difluormethoxy-3-carboxy-1,4-dimethyl-pyrazol werden in 400 ml Toluol mit 5 Tropfen Dimethylformamid versetzt, bei 80°C innerhalb von 30 Minuten 42 g (0,35 mol) Thionylchlorid zugetropft, anschließend bis zum Ende der Gasentwicklung bei Rückflußtemperatur gerührt, auf 25°C abgekühlt und am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum eingeengt.

Man erhält 62,0 g (98 % der Theorie) an 5-Difluormethoxy-3-chlorcarbonyl-1,4-dimethyl-pyrazol als Oel.

¹H-NMR(CDCl₃): 2,20; 3,90; 6,58 ppm.

Stufe 4

$$\begin{array}{c|c} \text{OCHF}_2 \\ \text{H}_3\text{C} & \text{CH}_3 \\ \text{N} & \text{CONH}_2 \end{array}$$

36,9 g (0,16 mol) 5-Difluormethoxy-3-chlorcarbonyl-1,4-dimethyl-pyrazol werden in 250 ml Acetonitril vorgelegt und bei maximal 40°C (Eisbadkühlung) wird innerhalb von 30 Minuten zügig Ammoniakgas eingeleitet. Die Mischung wird 30 Minuten nachgerührt, bei 20°C abgesaugt und der Rückstand gut mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der Rückstand mit Wasser verrührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Beide Filterrückstände werden vereinigt.

Man erhält 31,8 g (97 % der Theorie) an 5-Difluormethoxy-3-carbamoyl-1,4-dimethyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 128°C.

Stufe 5

$$H_3C$$
 N
 CH_3
 NH_2
 $(IV-20)$

Zu 63 g (1,6 mol) Natriumhydroxid in 300 ml Wasser werden bei 5°C 50 g (0,31 mol) Brom zugetropft und dann bei gleicher Temperatur 57 g (0,28 mol) 5-Difluormethoxy-3-carbamoyl-1,4-dimethyl-pyrazol eingetragen. Die Mischung wird nach Entfernen des Kühlbades so lange gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird auf 80°C erwärmt, ca. 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt, dann auf 25°C abgekühlt, mehrfach mit Methylenchlorid und Essigsäureethylester extrahiert, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvakuum eingeengt.

Man erhält 41 g (82,7 % der Theorie) 5-Difluormethoxy-3-amino-1,4-dimethylpyrazol als Oel.

¹H-NMR(CDCl₃): 1,85; 3,55; 6,45 ppm.

Weitere Beispiele für Zwischenprodukte der Formel (IV):

Tabelle 2

Nr.	R	R ²	R ³	R ⁴	Smp.
(IV-5)	CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₅	СООН	108°C
(IV-6)	CH ₃	ОН	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR ^{*)} : 3,
					4,00-4,09; 4,3
L				·	4,40 ppm
(IV-7)	CH ₃	ОН	OCH ₃	COOC ₂ H ₅	82°C
(IV-8)	CH ₃	ОН	SCH ₃	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR*): 2,
					3,79 ppm
(IV-9)	CH ₃	OCHF ₂	ОН	CN	60°C
(IV-10)	• •	OCHF ₂	ОН	CONH ₂	70°C
(IV-11)	CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR*): 3,
					4,10-4,18;
					6,78 ppm
(IV-12)		OCHF ₂	Н	COOC ₂ H ₅	55°C
(1V-13)	CHF ₂	OCHF ₂	Н	CONH ₂	87°C
(IV-14)		OCHF ₂	CH ₃	COOC ₂ H ₅	72°C
(IV-15)	1 -	OCHF ₂	CH ₃	COONH ₂	67°C
(IV-16)	CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₄ OCHF ₂	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR*): 2,
					2,96; 4,38-
					4,45 ppm
(IV-17)	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	Н	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR*): 3,
					5,10; 7,38 ppr
(IV-18)		OCH ₂ C ₆ H ₅	Н	соон	120°C
(IV-19)	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	Н	CONH ₂	135°C
(IV-20)	CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	NH ₂	¹ H-NMR ^{*)} : 1,
					3,55; 6,45 ppn
(IV-21)	CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ Br	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR ⁺): 3,
					4,67; 6,76 ppn
(IV-22)	CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₃	COOC ₂ H ₅	58°C

<u>Tabelle 2</u> (Fortsetzung)

Nr.	\mathbb{R}^1	R ²	R ³	R ⁴	Smp.
(IV-23)	CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₃	СООН	134°C
(IV-24)	CH ₃	CN	CN	NH ₂	123°C
(IV-25)	CH ₃	N(CH ₃) ₂	CN	NH ₂	104°C
(IV-26)	CH ₃	Н	CN	NH ₂	
(IV-27)	CH ₃	CH ₃	CN	NH ₂	143°C
(IV-28)	CH ₃	SCII ₃	CN	NH ₂	110°C
(IV-29)	CH ₃	SCH(CH ₃) ₂	CN	NH ₂	73°C
(IV-30)	CH ₃	SC ₂ H ₅	CN	NH ₂	82°C
(1V-31)	CH ₂ CF ₃	ОН	H	COOC ₂ H ₅	135°C
(IV-32)	CH ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	¹ H-NMR ^{*)} : 3,70; 4,12; 4,35- 4,40 ppm
(IV-33)	CH ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	СООН	116°C

^{*)} Die ¹H-NMR-Spektren wurden in Deutorochloroform (CDCl₃) mit Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard aufgenommen. Angegeben ist die chemische Verschiebung als δ-Wert in ppm.

10

Anwendungsbeispiele:

In den Anwendungsbeispielen wird die folgende Verbindung als Vergleichssubstanz herangezogen:

$$\begin{array}{c} OCHF_2 \\ H_3C \\ N \end{array} \begin{array}{c} CI \\ N-N \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} N-N \\ CN \end{array}$$

$$\begin{array}{c} (A) \\ \end{array}$$

4-Cyano-5-methyl-1-(4-chlor-5-difluormethoxy-1-methyl-pyrazol-3-yl)-pyrazol alias 4'-Chlor-5'-difluormethoxy-1',5-dimethyl-(1,3'-bi-1H-pyrazol)-4-carbonitril (bekannt aus EP 542388, WO 94/08999).

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden mit der Wirkstoffzubereitung gespritzt, so daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

15

0 %

= keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 %

totale Vernichtung

=

In diesem Test zeigen bei Aufwandmengen von 30, 60 und 125 g/ha beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 6 und 11 bei guter Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen (0 %), Gerste (0 %), Soja (0 %) und Baumwolle (0 %), sehr starke Wirkung gegen Unkräuter wie Amaranthus (100 %), Solanum (100 %), Chenopodium (100 %), Veronica (100 %), Sorghum (90 %), Stellaria (95 %), Viola (99 %), Echinochloa (80 %) und Digitaria (100 %).

Tabelle A1: Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g ai./ha)	Weizen	Soja	Amaran- thus	Cheno- podium	Solanum
$H_3C \xrightarrow{N} CI$ $N = N$ H_3C CN (A)	30	90	95	100	100	100
OCHF ₂ H ₃ C _{-N} CH ₃ N-N Br CN						
(6)	30	0	0	100	100	100

<u>Tabelle A2:</u> Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g ai./ha)	Gerste	Wei- zen	Amaran- thus	Sola- num	Vero- nica
$\begin{array}{c} OCHF_2 \\ H_3C - N \\ N = \\ N - N \\ H_3C \\ CN \\ (A) \end{array}$	125 60	70 70	95 90	100 100	100 100	100 100
$\begin{array}{c} OCHF_2 \\ H_3C - N - CH_3 \\ N - N \\ H_3C - CN \\ \end{array}$	125 60	0 0	0 0	100 100	100 100	100 100

<u>Tabelle A3:</u> Pre-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g ai./h	Gerste a)	Baum- wolle	Digi- taria	Echino- chloa	Sola- num	Vero- nica
$\begin{array}{c} OCHF_2 \\ H_3C_{-N} & CH_3 \\ N = N-N \\ Br & CN \end{array}$							
(6)	60	0	0	100	80	100	100
Wirkstoff	Aufwand- M menge (g ai./ha)	ais Echino chloa	- Setaria	Sor- ghun			Viola
OCHF ₂ H ₃ C CH ₃ N-N H ₃ C CN							
(11)	125	0 100	95	90	100	95	99

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel:5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 ! Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

15 Es bedeuten:

10

20

0 %=keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 %=totale Vernichtung

In diesem Test zeigen bei Aufwandmengen von 60 bzw. 125 g/ha beispielsweise die Verbindungen gemäß Herstellungsbeispiel 6 und 11 bei bessere Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen (10 %), Gerste (20 %) und Mais (20 %) als (A) (90 %, 40 %, 90 %), sehr starke Wirkung gegen Unkräuter wie Amaranthus (100 %), Datura (100 %), Ipomoea (100 %), Polygonum (100 %), Solanum (100 %), Abutilon (95 - 100 %), Chenopodium (95 - 100 %), Stellaria (95 - 100 %), Veronica (95 - 100 %) und Viola (90 - 95 %).

<u>Tabelle B1</u>: Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g ai./ha)	Gerste	Wei- zen	Mais	Ama- ranthus	Datura	lpo- moea	Poly- gonum	Sola- num
$\begin{array}{c} OCHF_2 \\ H_3C - N \\ N = \\ N-N \\ H_3C \\ CN \end{array}$						1)			
(A)	60	90	4()	90	100	100	100	100	100
$\begin{array}{c} OCHF_2 \\ H_3C_{-N} \\ N = \\ N-N \\ Br \\ CN \end{array}$									
(6)	60	20	10	20	100	100	100	100	100
OCHF ₂ H ₃ C — CH ₃ N — N — N — N — N — N — N — N — N — N									
(11)	60	10	10	-	100	100	100	100	100

Tabelle B2: Post-emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff	Aufwand- menge (g ai./ha)	Abuti- Ion	Cheno- podium	Stel- laria	Vero- nica	Viola
OCHF ₂ $H_3C - N - N$ $N = \begin{pmatrix} N - N \\ CN \end{pmatrix}$ (6)	60	95	95	95	95	95
OCHF ₂						

Patentansprüche

1. 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der allgemeinen Formel (I)

dadurch gekennzeichnet, daß

5

R¹ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

10

R² für Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Cyano, Nitro, N(R¹¹R¹²) oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl, Aralkyl, Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

15

R³ für Hydroxy, Cyano, Nitro, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder

R³ für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

20

R⁴ für Wasserstoff, Halogen oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoff-atomen steht,

10

15

20

25

für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Amino oder Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für die Gruppierung -(CH₂)_m-O-R⁷, die Gruppierung -(CH₂)_m-S(O)_n-R⁸, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-R⁹, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-O-R¹⁰, die Gruppierung -(CH₂)_m-CO-O-R¹⁰, steht,

R⁶ für Wasserstoff, Cyano, Amino, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁶ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für Alkoxymethylenamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

R⁶ weiterhin für gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht,

weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Pyrrolyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl oder Morpholinyl, für die Gruppierung - $(CH_2)_m$ - R^{12} , für die Gruppierung - $(CH_2)_m$ - R^7 , die Gruppierung - $(CH_2)_m$ - R^8 , die Gruppierung - $(CH_2)_m$ - R^9 , die Gruppierun

R⁶ weiterhin für eine der nachstehenden Gruppierungen steht,

welche jeweils gegebenenfalls durch Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sind,

R⁷ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Nitro, Hydroxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen steht, oder

R⁷ weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Cycloalkylgruppen und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht,

R⁸ für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R⁹ für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

10

5

15

20

25

5	R ¹⁰	für Wasserstoff, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
10	R ¹¹	für Wasserstoff oder Formyl, für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Halogen, C ₁ -C ₄ -Alkoxy oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy oxycarbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
15	R ¹¹	weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkylamino-
		carbonyl, Alkylsulfonyl, Cycloalkylcarbonyl, Cycloalkyloxy-carbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl oder Cycloalkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkyl-bzw Cycloalkylgruppen steht,
20	R^{11}	weiterhin für Hetarylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht,
	R ¹²	für Wasserstoff, Carbamoyl, für gegebenenfalls durch Cyano Carboxy, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl oder Haloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
25	R ¹²	weiterhin für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halo- gen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen oder für einen jeweils gegebenenfall- durch Cyano, Halogen oder C ₁ -C ₄ -Alkoxy substituierten Res der Reihe Alkoxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkyl
30		amino, Dialkylamino, Dialkylaminocarbonyl, Alkylamino thiocarbonyl, Dialkylaminothiocarbonyl, Alkylaminocarbo

alkyloxycarbonyl, Cycloalkylaminocarbonyl oder Cycloalkylsulfonyl mit jeweils bis zu 6 Kohlenstoffatomen in den Alkyl- bzw. Cycloalkylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Phenyl-C₁-C₂-alkyl, Phenyl-C₁-C₂-alkylcarbonyl, Phenoxy, Benzoyl oder Furoyl steht,

5

- R¹² weiterhin für Hetarylcarbonyl oder Arylcarbonyl steht,
- Q für O oder S steht,
- m für die Zahlen 0, 1, 2 oder 3 steht und

10

- n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht.
- 2. Verfahren zur Herstellung der I-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der allgemeinen Formel (I)

15

in welcher R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, daß man Hydrazinopyrazole der allgemeinen Formel (II).

in welcher

R¹, R² und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Cyanoalkenylethern der allgemeinen Formel (III)

$$\begin{array}{c}
OR\\
NC\\
R^{5}
\end{array}$$
(III)

5 in welcher

R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- 3. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazol der Formel (I) gemäß dem Anspruch 1.
 - Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 15 5. Verwendung von 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazolen der Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen.
 - 6. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 1-(3-Pyrazolyl)-pyrazole der Formel (I) gemäß dem Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Substanzen vermischt.
- 20 7. Hydrazinopyrazole der allgemeinen Formel (II)

10

15

dadurch gekennzeichnet, daß

- R¹ für gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkyl-carbonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- R² für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Alkoxy oder Alkylthio mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- für Hydroxy, Cyano, oder für einen jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituierten Rest der Reihe Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils I bis 6 Kohlenstoffatomen steht, oder
- R³ für einen jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituierten Rest der Reihe Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen steht.

8. Pyrazole der allgemeinen Formel (IV)

$$R^{1}$$
 N
 R^{4}
 R^{3}
(IV)

dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten in der Formel (IV) die folgenden Zuordnungen haben

ERSATZBLATT (REGEL 26)

R ¹	R ²	R ³	R ⁴
CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₅	СООН
CH ₃	ОН	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅
CH ₃	ОН	OCH ₃	COOC ₂ H ₅
CH ₃	ОН	SCH ₃	COOC ₂ H ₅
CH ₃	OCHF ₂	ОН	CN
CH ₃	OCHF ₂	ОН	CONH ₂
CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅
CHF ₂	OCHF ₂	CH ₃	COOC ₂ H ₅
CHF ₂	OCHF ₂	CH ₃	COONH ₂
CH ₃	OCHF ₂	OC ₂ H ₄ OCHF ₂	COOC ₂ H ₅
CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	Н	COOC ₂ H ₅
CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	Н	СООН
CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅	Н	CONH ₂
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	СООН
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	COOC ₂ H ₅
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	CONH ₂
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	NH ₂
CH ₃	OCHF ₂	CH ₂ Br	COOC ₂ H ₅
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₃	COOC ₂ H ₅
CH ₂ CF ₃	OCHF ₂	CH ₃	СООН
CH ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅
CH ₃	OCH ₃	OC ₂ H ₅	СООН
CH ₃	OCHF ₂	CH ₃	COCI

10

15

20

Interns al Application No PCT/EP 97/04083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D231/38 A011 A01N43/56 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category ° 1-9 WO 94 08999 A (SCHERING AG ; DORFMEISTER Υ GABRIELE (DE); FRANKE HELGA (DE); GEISLER) 28 April 1994 cited in the application see the whole document Υ see claim 5 1 - 9WO 93 10100 A (SCHERING AG) 27 May 1993 Υ cited in the application see the whole document see claim 3 X & EP 0 542 388 A (SCHERING AG) 19 May 1993 cited in the application 1-9 WO 96 09303 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ;GEISLER JENS (DE); FRANKE HELGA (DE)) 28 March 1996 see the whole document -/--Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. O Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. *P* document published prior to the international filing date but "&" document member of the same patent family later than the priority date claimed Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 16, 01, 98 17 December 1997 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Stellmach, J

Interns. .al Application No PCT/EP 97/04083

		PC1/EP 9//04083				
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.						
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
Y	PESEKE,K.: "Reaktionen des 2,4-Bis- (äthoxycarbonyl-cyan-methylen)-1,3- dithietans und des 2-Cyan-3,3,-bis- (methylmercapto)-acrylsäureathylesters mit Carbonsäurehydraziden" J.PRAKT.CHEM, vol. 318, no. 6, 1976, LEIPZIG, pages 939-045, XP002049899 see the whole document	7				
Y	ESSASSI,E.M. ET AL.: "Recherches en série azabenzodiazepine-VIII. Hydrazinolyses d'azabenzodiazepinones et d'azabenzodiazepinethiones de type 1,5" TETRAHEDRON, vol. 33, 1977, OXFORD, pages 2807-2812, XP002049900 * see cpds. 26 and 32 * see the whole document	7				
Y	DE 22 19 484 A (BAYER AG) 31 October 1973 * see pages 49-54, examples * see the whole document	8				
Y	OCHI,H. ET AL.: "Synthesis of 2-Substituted 2,6-Dihydro-3-hydroxy-7H-pyrazolo[4,3-d]pyrimidin-7-ones" CHEM.PHARM.BULL., vol. 31, no. 4, 1983, TOKYO, pages 1228-1234, XP002049902 see the whole document	8				
P,X	WO 97 09313 A (BAYER AG ;LINKER KARL HEINZ (DE); FINDEISEN KURT (DE); HAAS WILHEL) 13 March 1997 see the whole document	1-9				

Interna (al Application No PCT/EP 97/04083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9408999 A	28-04-94	DE 4234709 A DE 4310091 A	16-06-94 29-09-94
		DE 4315330 A	10-11-94
		AP 440 A	14-12-95
		AU 676213 B	06-03-97
		AU 5151393 A	09-05-94
		BG 99560 A	29-03-96
		CA 2146852 A	28-04-94
		CN 1087342 A	01-06-94
		CZ 9500920 A	18-10-95
		EP 0663913 A	26-07-95
		FI 951722 A	11-04-95
		HU 71266 A	28-11-95
		JP 8506086 T	02-07-96
		NZ 256693 A	26-03-96
		PL 308348 A	24-07-95
		SK 48695 A	11-10-95
		US 5580986 A	03-12-96
		ZA 9307557 A	04-05-94
		HR 940094 A	30-06-96
WO 9310100 A	27-05-93	DE 4137872 A	19-05-93
		DE 4212919 A	21-10-93
		AP 391 A	03-08-95
		AT 142625 T	15-09-96
		AU 676802 B	20-03-97
		AU 2492395 A	21-09-95
		AU 662771 B	14-09-95
		AU 2927992 A	15-06-93
		BG 98740 A	31-05-95
		BR 9206743 A	11-04-95
		CA 2123606 A	27-05-93
		CN 1073440 A,B	23-06-93
		CZ 9401186 A	12-07-95
		DE 69213769 D	17-10-96
		DE 69213769 T	10-04-97
		EP 0542388 A	19-05-93
		EP 0643700 A	22-03-95
		ES 2094380 T	16-01-97 30 - 01-95
		HU 66844 A	4H=H1-47

Interns .al Application No PCT/EP 97/04083

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9310100 A		IL 103678 A IL 116507 A JP 7505125 T SK 55594 A TR 26513 A US 5405829 A US 5556986 A US 5668278 A ZA 9208788 A MX 9300890 A	12-09-96 14-08-97 08-06-95 08-02-95 15-03-95 11-04-95 17-09-96 16-09-97 08-06-93 31-08-94
WO 9609303 A	28-03-96	DE 4435373 A AU 3651795 A CA 2200756 A EP 0782575 A ZA 9508050 A	28-03-96 09-04-96 28-03-96 09-07-97 17-07-96
DE 2219484 A	31-10-73	AT 322911 B AU 5455273 A BE 798549 A CH 585015 A DD 108096 A DK 129848 B FR 2181089 A GB 1374566 A JP 49018872 A JP 49019035 A NL 7305481 A US 3843679 A ZA 7302697 A	10-06-75 17-10-74 22-10-73 28-02-77 05-09-74 25-11-74 30-11-73 20-11-74 19-02-74 20-02-74 23-10-73 22-10-74 24-04-74
WO 9709313 A	13-03-97	DE 19532347 A AU 6876196 A	06-03-97 27-03-97

Interna. .ales Aktenzeichen PCT/EP 97/04083

A. KLASSIF	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6	CO7D231/38 A01N43/56					
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassif	ikation und der IPK				
	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Riassifi ICHIERTE GEBIETE					
Recherchiert	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
IPK 6	C07D					
D -tbi-d	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe	eit diese unter die recherchierten Gebiete fa	allen			
Recherchien	Le aber mort zum windes praeten generalie					
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	ne der Datenbank und evtl. verwendete St	acnoegime)			
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategone°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe (der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
	LIG O4 CODOC A (COUEDING AC -DODEM)	FISTER	1-9			
Υ	WO 94 08999 A (SCHERING AG ;DORFM GABRIELE (DE); FRANKE HELGA (DE);	GEISLER)				
	28.April 1994					
	in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument					
Υ	siehe Anspruch 5		7			
V	WO 93 10100 A (SCHERING AG) 27.Ma	i 1993	1-9			
Y	in der Anmeldung erwähnt					
	siehe das ganze Dokument siehe Anspruch 3		7			
X	& EP 0 542 388 A (SCHERING AG) 19	.Mai 1993	1-9			
	in der Anmeldung erwähnt					
Y	WO 96 09303 A (HOECHST SCHERING A	GREVO	1-9			
`	GMBH ;GEISLER JENS (DE); FRANKE H	ELGA				
	(DE)) 28.März 1996 siehe das ganze Dokument	!				
		1	į			
		/				
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie				
° Besonde	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlich Anmeldung nicht kollidiert, sondern nu	f Moldell ist min till de:			
aber	nicht als besonders bedeutsam anzusenen ist	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips Theorie angegeben ist	oder der ihr zugrundellegenden			
Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindu kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf						
sche	scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erfinderischer Tätigkeit berühend beträchtet werden scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erfinderischer Tätigkeit berühend beträchtet werden von besonderer Bedeutung; die beansprüchte Erfindung von besonderer Bedeutung; die beansprüchte Bedeutung von besonderer Bed					
soll o	oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ieführt)	kann nicht als auf erfinderischer i aug- werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	t einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und			
eine	fenttichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht fentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmanr *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselber	nanellegend lat			
dem	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re				
			1 6, 01, 98			
	17.Dezember 1997		• • • • • •			
Name und	d Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter				
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Stellmach, J				
1	Fax: (+31-70) 340-3016]				

Interna ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04083

		PCT/EP 9//04083				
C.(Fortsetzi	(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile Betr. Anspruch Nr.				
Y	PESEKE,K.: "Reaktionen des 2,4-Bis- (äthoxycarbonyl-cyan-methylen)-1,3- dithietans und des 2-Cyan-3,3,-bis- (methylmercapto)-acrylsäureathylesters mit Carbonsäurehydraziden" J.PRAKT.CHEM, Bd. 318, Nr. 6, 1976, LEIPZIG, Seiten 939-045, XP002049899 siehe das ganze Dokument	7				
Y	ESSASSI,E.M. ET AL.: "Recherches en série azabenzodiazepine-VIII. Hydrazinolyses d'azabenzodiazepinones et d'azabenzodiazepinethiones de type 1,5" TETRAHEDRON, Bd. 33, 1977, OXFORD, Seiten 2807-2812, XP002049900 * see cpds. 26 and 32 * siehe das ganze Dokument	7				
Y	DE 22 19 484 A (BAYER AG) 31.0ktober 1973 * siehe Seite 49-54, Beispiele * siehe das ganze Dokument	8				
Y	OCHI,H. ET AL.: "Synthesis of 2-Substituted 2,6-Dihydro-3-hydroxy-7H-pyrazolo[4,3-d]pyrimidin-7-ones" CHEM.PHARM.BULL., Bd. 31, Nr. 4, 1983, TOKYO, Seiten 1228-1234, XP002049902 siehe das ganze Dokument	8				
P,X	WO 97 09313 A (BAYER AG ;LINKER KARL HEINZ (DE); FINDEISEN KURT (DE); HAAS WILHEL) 13.März 1997 siehe das ganze Dokument	1-9				

Interns ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04083

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
W0 9408999 A	28-04-94	DE 4234709 A DE 4310091 A DE 4315330 A AP 440 A AU 676213 B AU 5151393 A BG 99560 A CA 2146852 A CN 1087342 A CZ 9500920 A	16-06-94 29-09-94 10-11-94 14-12-95 06-03-97 09-05-94 29-03-96 28-04-94 01-06-94 18-10-95
		EP 0663913 A FI 951722 A HU 71266 A JP 8506086 T NZ 256693 A PL 308348 A SK 48695 A US 5580986 A ZA 9307557 A HR 940094 A	26-07-95 11-04-95 28-11-95 02-07-96 26-03-96 24-07-95 11-10-95 03-12-96 04-05-94 30-06-96
WO 9310100 A	27-05-93	DE 4137872 A DE 4212919 A AP 391 A AT 142625 T AU 676802 B AU 2492395 A AU 662771 B AU 2927992 A BG 98740 A BR 9206743 A CA 2123606 A CN 1073440 A,B CZ 9401186 A DE 69213769 D DE 69213769 T EP 0542388 A EP 0643700 A ES 2094380 T HU 66844 A	19-05-93 21-10-93 03-08-95 15-09-96 20-03-97 21-09-95 14-09-95 15-06-93 31-05-95 11-04-95 27-05-93 23-06-93 12-07-95 17-10-96 10-04-97 19-05-93 22-03-95 16-01-97 30-01-95

Intern. ales Aktenzeichen
PCT/EP 97/04083

		' " ' -	
Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9310100 A		IL 103678 A IL 116507 A JP 7505125 T SK 55594 A TR 26513 A US 5405829 A US 5556986 A US 5668278 A ZA 9208788 A MX 9300890 A	12-09-96 14-08-97 08-06-95 08-02-95 15-03-95 11-04-95 17-09-96 16-09-97 08-06-93 31-08-94
WO 9609303 A	28-03-96	DE 4435373 A AU 3651795 A CA 2200756 A EP 0782575 A ZA 9508050 A	28-03-96 09-04-96 28-03-96 09-07-97 17-07-96
DE 2219484 A	31-10-73	AT 322911 B AU 5455273 A BE 798549 A CH 585015 A DD 108096 A DK 129848 B FR 2181089 A GB 1374566 A JP 49018872 A JP 49019035 A NL 7305481 A US 3843679 A ZA 7302697 A	10-06-75 17-10-74 22-10-73 28-02-77 05-09-74 25-11-74 30-11-73 20-11-74 19-02-74 20-02-74 23-10-73 22-10-74
WO 9709313 A	13-03-97	DE 19532347 A AU 6876196 A	06-03-97 27-03-97